



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 <b>H01B 1/12</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO97/48106</b></p> <p>(43) 国際公開日 1997年12月18日(18.12.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02056</p> <p>(22) 国際出願日 1997年6月13日(13.06.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/152134 1996年6月13日(13.06.96) JP 特願平9/100397 1997年4月17日(17.04.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 星 信人(HOSHI, Nobuto)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市福井306-8 サンシャインB205 Okayama, (JP) 黒木正勝(KUROKI, Masakatsu)[JP/JP] 〒416 静岡県富士市川成島100 旭化成富士第5寮110 Shizuoka, (JP) 南方 尚(MINAKATA, Takashi)[JP/JP] 〒421-33 静岡県庵原郡富士川町中野台1-15-5 Shizuoka, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 片桐光治(KATAGIRI, Mitsuji) 〒107 東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂312号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> <p><i>Document 2)</i> <i>(WO97/48106)</i></p>
<p>(54) Title: <b>HYBRID ELECTROLYTE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE SAME</b></p> <p>(54) 発明の名称 ハイブリッド電解質、該電解質の製造方法、および該電解質を用いた電気化学素子の製造方法</p> <p>(57) Abstract A hybrid electrolyte which is prepared by impregnating a molded high polymer porous body composed of a high polymer base material containing a cross-linked high polymer segment and a plurality of bubbles dispersed in the base material with an electrolytic solution until the porous body swells, with the high polymer base material having 20-75 gel %, a method for manufacturing the electrolyte, and a method for manufacturing an electrochemical element using the electrolyte. The hybrid electrolyte has high ionic conductivity and excellent high-temperature stability and exhibits a high adhesive property when the electrolyte is stuck to an electrode. In addition, when the method for manufacturing hybrid electrolyte is used, the hybrid electrolyte having the above-mentioned excellent properties and an electrochemical element using the hybrid electrolyte can be manufactured surely and efficiently.</p>		

# (57) 要約

架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡からなる高分子多孔質成形体が、電解液で含浸・膨潤されてなり、該高分子母材が20～75%のゲル分率を有することを特徴とするハイブリッド電解質、該電解質の製造方法、および該電解質を用いた電気化学素子の製造方法が開示される。本発明のハイブリッド電解質は、イオン伝導度が高く、高温安定性に優れ、電極と接着させる際の接着性に優れている。また、本発明の製造方法を用いることにより、上記のような優れた特徴を有する本発明のハイブリッド電解質および該電解質を用いた電気化学素子を確実にかつ効率よく製造することができる。

## 参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BEE	ベルギー	GM	ギニア	MG	モルドガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ		ラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BRY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CCF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CCG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CNU	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CCU	キューバ	KZ	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

## 明 細 書

ハイブリッド電解質、該電解質の製造方法、および該電解質を用いた電気化学素子の製造方法

## 技術分野

本発明は新規なハイブリッド電解質に関する。さらに詳しくは、本発明は架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡からなる高分子多孔質成形体が、電解液で含浸・膨潤されてなり、該高分子母材が特定のゲル分率を有することを特徴とするハイブリッド電解質、該電解質の製造方法、および該電解質を用いた電気化学素子の製造方法に関する。

本発明のハイブリッド電解質は、イオン伝導度が高く、高温安定性に優れ、また電極と接着させる際の接着性に優れているので、リチウム電池を初めとする一次電池および二次電池、光電気化学デバイス、電気化学センサーなどの電気化学素子用の電解質として有用である。また、本発明の方法を用いることにより、上記のような優れた特徴を有する本発明のハイブリッド電解質および該電解質を用いた電気化学素子を確実且つ効率よく製造することができる。

## 従来技術

最近、携帯電話やパソコン等の小型化、軽量化のために高エネルギー密度の電池が要求され、これに対応する電池としてリチウムイオン電池が開発されている。この種の電池は正極および負極の電極間に、電解液に膨潤することのない、多孔質のセパレーターが配置された構造を有しているが、セパレーターに含浸させた電解液の漏出を防ぐため、電池構造体全体を重厚な金属容器でパッケージしたものが製品化されている。

一方、多孔質セパレーターの代わりに固体電解質を用いてセパレーターの役割も同時に果たさせるように構成した、いわゆる固体電池は、液漏れがないため電池の信頼性、安全性が向上するとともに、薄膜化や積層体形成やパッケージの簡略化、軽量化が期待されている。特にイオン伝導性高分子を用いた高分子固体電解質は、加工柔軟性を有するため電極との積層構造体の形成が容易にできるのみならず、イオン吸蔵放出による電極の体積変化に応じて固体電解質の電極との界面が適切に変形するので、電極からの剥離を起こさず、電極との界面が保持されるなど好ましい性質を有すると期待されている。

このような高分子固体電解質の試みとしては、W r i g h tによりポリエチレンオキサイドのアルカリ金属塩複合体が、*British Polymer Journal*, 7巻,

p 3 1 9 ( 1 9 7 5 年 ) に報告されて以来、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドなどのポリエーテル系材料をはじめ、ポリホスファゼン、ポリシロキサンなどを骨格とした高分子固体電解質材料が活発に研究されている。このような高分子固体電解質は、通常は高分子固体中に電解質が均一に溶け込んだとみなされる、いわゆる固溶体の形態をとり、ドライ系高分子固体電解質として知られているが、そのイオン伝導度は電解液に比較して著しく低く、これを用いて構成した電池は充放電電流密度が限定され、電池抵抗が高いなどの問題を有していた。

そのため、より電解液に近い状態を形成させることでイオン伝導度を向上させようとする試みが種々提案されている。例えば、電解質の解離度を向上したり、高分子の分子運動を促進してイオン伝導度を向上させる目的で、電解質を溶解して電解液としうる溶媒である電解質溶媒等を可塑剤として母体高分子に添加し、全体をゲル状としたゲル状固体電解質が知られている（日本国特開昭 5 7 - 1 4 3 3 5 6 号公報等）。このようなゲル状固体電解質の例としては、米国特許第 5 2 9 6 3 1 8 号明細書にはフッ化ビニリデンポリマーに電解液を添加してゲル状とした固体電解質が示されている。さらに米国特許第 5 4 2 9 8 9 1 号明細書には、架橋されたフッ化ビニリデンポリマーに電解液を加えて該架橋ポリマーを膨潤させてゲル状とした固体電解質が示されている。このような

いわゆるハイブリッド電解質を用いて電池を製造する場合、該膨潤架橋ポリマーからなるハイブリッド電解質を製造し、その後に電池を組み立てるという方法が一般的である。このようなハイブリッド電解質の母体高分子としては架橋ポリマーを用いることができるが、一方、未架橋のポリマーと電解質と可塑剤とを低沸点溶媒に溶かした溶液を電極上に塗布し、該低沸点溶媒のみを揮発除去することでハイブリッド電解質層を形成する電池の製造方法も知られている（米国特許第 5 2 9 6 3 1 8 号明細書）。これらの材料は電気化学的に安定な上、従来のドライ系固体電解質をはるかにしのぐイオン伝導度を有していたが、それでも電解液に比べれば十分なものではなかった。このような電解質は空孔をもたないため電池にしたときの容量は高いものではなかった。

さらにイオン伝導度の高いハイブリッド電解質として、ポリマーと電解液からなるゲル相の中に電解液からなる液相部分が分散してなる材料が提案されている。例えば日本国特開平 8 - 2 5 0 1 2 7 号公報にはポリフッ化ビニリデン多孔膜を固体電解質の母体として用いることが記載されている。ここでは多孔膜に高温で電解液を含浸させる方法が示されており、本発明におけるハイブリッド電解質と同様の、電解液で含浸・膨潤されてなるハイブリッド電解質を与えるものである。また、日本国特開平 6 - 1 5 0 9 3 9 号公報には、架橋処理された極性単位含有ポリマーからなる多孔質体を固体電

解質の母体としてハイブリッド電解質を得る方法が記載されている。しかしながら、これらの特開公報に記載された方法では電解液を保持させるため、多孔膜を構成するポリマーが電解液に溶解する条件下、架橋された多孔膜を大過剰の電解液中に浸漬させる方法がとられており、得られたハイブリッド電解質においては、電極との接着性を付与すべき未架橋成分が電解液中に溶出してしまうため、最終の電解質は電極との接着強度が極めて低いものであった。

また、日本国特開平 8 - 1 9 5 2 2 0 号公報には、未架橋のポリアクリロニトリルを電解液に分散させた分散液をステンレスからなる基板上に塗布した後、塗布された分散液を該基板上で加熱することにより、該基板上に存在する該分散液中のポリアクリロニトリルを電解液に溶解させて均一な溶液とし、次に該溶液を該基板上で冷却することにより形成された、未架橋のポリアクリロニトリルからなる母体高分子に電解液が保持されたハイブリッド電解質層に、電解質溶液中でステンレス細針で穴をあけ、多孔質にする方法が記載されているが、記載された方法では電解液に溶解させるために未架橋のポリアクリロニトリルを用いる必要があり、またこの方法で得られるハイブリッド電解質の母体高分子であるポリアクリロニトリルを架橋構造とすることは困難である。そのため、この方法で得られるハイブリッド電解質は、高温にさらされると溶解や熔融により変形してしまい、穴がつぶれたり

さらには短絡のおそれがあるという欠点があった。

また、上記した種々のハイブリッド電解質は、そのものが既に膨潤ポリマーからなっているために強度が著しく低く、電池を組み立てる際に、このハイブリッド電解質を積層するための取扱いは容易でなかった。特に高いエネルギー密度を得るための薄膜化は著しく困難なものであった。また、電極上にポリマーと電解質の溶液を塗布する方法では取扱いは容易ながら、THFのような可燃性の低沸点溶媒を使用するために安全上好ましいものではなかった。

一方、液体状イオン伝導体を多孔質膜の空孔内に充填し、毛管作用を利用して保持することで電解質の漏出を防ぐ試みも提案されており、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以下の貫通孔径を有する、ポリオレフィンのような高強度の材料の微多孔質膜にイオン移動媒体を充填してなる電解質薄膜が作製されている（日本国特開平1-158051号公報）。この場合は、強度は大きいものの、多数の孔が複雑に交錯して迷路状になった電解液相をイオンが通るためにイオン伝導度が大きく低下する欠点を有していた。

#### 発明の概要

本発明者らは、上記の従来技術における困難な問題点がなく、高いイオン伝導度を有し、高温安定性に優れ、且つ電極との接着性に優れたハイブリッド電解質、および該電解質な



らびにこれを用いた電池などの電気化学素子を确实且つ効率よく製造する方法を開発すべく鋭意研究を行った。その結果意外にも、架橋された高分子セグメントを含み且つ20～75%のゲル分率を有する高分子母材及び該母材中に分散した複数の気泡からなる高分子多孔質成形体が、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液で含浸・膨潤されてなるハイブリッド電解質が、高いイオン伝導度を有し、高温安定性に優れ、且つ電極との接着性に優れていることを見出した。

また、上記の高分子多孔質成形体に、上記の電解液によって該高分子多孔質成形体が実質的に膨潤され得ない温度および圧力で、該電解液を含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質成形体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る温度および圧下に保持することを特徴とする方法により、上記のハイブリッド電解質を确实且つ効率よく製造することができることを見出した。

さらに、上記の高分子多孔質成形体に、上記の電解液によって該高分子多孔質成形体が実質的に膨潤され得ない温度および圧力で、該電解液を含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る温度および圧下に保持することを特徴とする方法によって、上記のようなハイブリッド電解質を用いる電気化学

素子を确实且つ効率よく製造し得ことを見出した。

さらに又、上記高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体に、上記の電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で、該電解液を含浸させて含浸積層体を得、該含浸積層体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤される温度および圧力下に保持することを特徴とする方法により、上記のようなハイブリッド電解質を用いる電気化学素子を确实且つ効率よく製造することができることを見出した。

本発明は、上記の諸知見に基いて完成されたものである。

従って、本発明の一つの目的は、高いイオン伝導度を有し、高温安定性に優れ、且つ電極との接着性に優れたハイブリッド電解質を提供することにある。

本発明の他の一つの目的は、上記の特徴を有するハイブリッド電解質を确实且つ効率よく製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の一つの目的は、上記の特徴を有するハイブリッド電解質を用いた電池などの電気化学素子を确实且つ効率よく製造する方法を提供することにある。

本発明の上記及び他の諸目的、諸特徴並びに諸利益は、次の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

### 発明の詳細な説明

本発明の基本的な態様によれば、架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡からなる高分子多孔質成形体と、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液とを包含してなり、該高分子多孔質成形体が該電解液で含浸・膨潤されており、該高分子母材のゲル分率が20～75%である、ハイブリッド電解質が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴および諸態様を列挙する。

1. 架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡からなる高分子多孔質成形体と、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液とを包含してなり、該高分子多孔質成形体が該電解液で含浸・膨潤されており、該高分子母材のゲル分率が20～75%である、ハイブリッド電解質。

2. 該高分子母材のゲル分率が30～70%である、前項1に記載のハイブリッド電解質。

3. 該高分子母材のゲル分率が35～65%である、前項1に記載のハイブリッド電解質。

4. 該複数の気泡が該高分子多孔質成形体を貫通する孔を有する連続気泡である、前項1～3のいずれかに記載のハイブリッド電解質。

5. 該高分子多孔質成形体の空隙率が30～95%の範囲にある、前項1～4のいずれかに記載のハイブリッド電解質。

6. 膜厚1～500 $\mu\text{m}$ のシート状であることを特徴とする前項1～5のいずれかに記載のハイブリッド電解質。

7. 該高分子母材が、フッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなることを特徴とする、前項1～6のいずれかに記載のハイブリッド電解質。

8. 該架橋された高分子セグメントの架橋構造が、電子線照射または $\gamma$ 線照射によって形成されていることを特徴とする、前項1～7のいずれかに記載のハイブリッド電解質。

9. 架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡からなる高分子多孔質成形体に、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液によって該高分子多孔質成形体

が実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で、該電解液を  
含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔  
質成形体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る  
温度および圧力下に保持することを特徴とする、ハイブリッ  
ド電解質の製造方法。

10. 該複数の気泡が該高分子多孔質成形体を貫通する孔を  
有する連続気泡である、前項9に記載のハイブリッド電解質  
の製造方法。

11. 該高分子母材がフッ化ビニリデンポリマーまたはアク  
リロニトリルポリマーからなることを特徴とする、前項9ま  
たは10に記載のハイブリッド電解質の製造方法。

12. 該電解液が電解質の非水系溶媒溶液および液状電解質  
からなる群から選ばれる電解液である、前項9～11のいず  
れかに記載のハイブリッド電解質の製造方法。

13. フッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポ  
リマーからなり、架橋された高分子セグメントを含む高分子  
母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子  
多孔質成形体に、電解質の非水系溶媒溶液および液状電解質  
からなる群から選ばれる電解液を常圧下35℃以下の温度で

含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質成形体を常圧下 80℃以上の温度で加熱することを特徴とする、ハイブリッド電解質の製造方法。

14. 該複数の気泡が該高分子多孔質成形体を貫通する孔を有する連続気泡である、前項13に記載のハイブリッド電解質の製造方法。

15. 加熱温度が90℃以上である前項13または14に記載のハイブリッド電解質の製造方法。

16. 前項9～15のいずれかに記載の製造方法により製造された、ハイブリッド電解質。

17. 架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体に、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で、該電解液を含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る温度および圧力下に保持することを特徴とする電気化学素子の製造方法。

18. 該高分子母材がフッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなることを特徴とする、前項17に記載の電気化学素子の製造方法。

19. フッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなり、架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体に、常圧下35℃以下の温度で電解質の非水系溶媒溶液液状電解質からなる群から選ばれる電解液を含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体を常圧下80℃以上の温度で加熱することを特徴とする、電気化学素子の製造方法。

20. 加熱温度が90℃以上である、前項19に記載の電気化学素子の製造方法。

21. 架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体に、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液によって該高分子多孔質成形体が実質的に膨潤さ

れ得ない温度および圧力下で該電解液を含浸させて含浸積層体を得、該含浸積層体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る温度および圧力下に保持することを特徴とする電気化学素子の製造方法。

2 2. 該高分子母材がフッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなることを特徴とする、前項 2 1 に記載の電気化学素子の製造方法。

2 3. フッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなり、架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体に、常圧下 3 5℃以下の温度で電解質の非水系溶媒溶液状電解質からなる群から選ばれる電解液を含浸させて含浸積層体を得、該含浸積層体を常圧下 8 0℃以上の温度で加熱することを特徴とする、電気化学素子の製造方法。

2 4. 加熱温度が 9 0℃以上である、前項 2 3 に記載の電気化学素子の製造方法。

2 5. 該電気化学素子が、電極として正極および負極を用いる電池であることを特徴とする、前項 1 7～2 4 に記載の電



電気化学素子の製造方法。

26. 該電池が非水系電池であることを特徴とする、前項25に記載の電気化学素子の製造方法。

27. 該電池がリチウムイオン二次電池であることを特徴とする、前項26に記載の電気化学素子の製造方法。

28. 該電気化学素子の電極が集電体を設けた電極であり、且つその集電体がメッシュ集電体であることを特徴とする、前項17～27に記載の電気化学素子の製造方法。

29. 前項17～28のいずれかに記載の製造方法により製造された、電気化学素子。

本発明のハイブリッド電解質とは、液を含まないドライ系固体電解質と、従来からの液系電解質、すなわち、電解質化合物を水系又は非水系溶媒に溶解してなる電解液の中間的な性質を有する電解質で、高分子が溶液となって流れ出さない範囲で好ましくは高沸点の溶媒を多量に含んだ高分子固体電解質で、電解液を含みながらもゲル状の様相を示すことで、電解液の保持性を高めたものである。更に特定すれば、本発明のハイブリッド電解質は、架橋された高分子セグメントを

含み且つ20～75%のゲル分率を有する高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡からなる高分子多孔質成形体が、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質よりなる群より選ばれる電解液で含浸・膨潤されてなるものである。

本発明でいう膨潤について説明する。一般に架橋されたポリマーが大過剰の溶媒や溶液で膨潤された場合大幅に体積が増加する。多くの場合、架橋されたポリマーは全ての方向に膨張するが、延伸などで応力がかかっていた場合には応力が緩和され、方向によっては縮小することもあるが、いずれにしても架橋されたポリマーが大過剰の溶媒や溶液で膨潤された場合には大きな変形が起こる。本発明において、或る圧力及び温度条件下において高分子多孔質成形体をその外形の体積の100倍以上の量の電解液中に浸漬した際に、浸漬前の高分子多孔質成形体と比較して長さ方向で10%を超える大きな変形を起こせば、該高分子多孔質成形体は該圧力及び温度条件下で膨潤し得るものであると定義する。

また、製造されたハイブリッド電解質が電解液で含浸・膨潤された状態であるかどうかは該ハイブリッド電解質から電解液を抽出して除去し、室温で乾燥したときの収縮率から確認することができる。即ち、該ハイブリッド電解質から、高分子母材を溶かさず電解液のみを溶解する溶媒に30分以上浸漬することにより電解液を抽出して除去し、室温で、必要

により真空で固定せずに自由に乾燥したときの元のハイブリッド電解質に対する長さ方向の変化として求められる収縮率が10%を越えるものは、本発明においては含浸・膨潤されているものとする。本発明のハイブリッド電解質は、上記の定義に基づいた、電解液で含浸・膨潤された状態にある。

一般に、ハイブリッド電解質は、ポリマーを含む固体電解質を用いる、いわゆるポリマー電池用の電解質として用いられる場合には、シート状等の形状で用いられる。この場合、ハイブリッド電解質を機械的に電極と接触させておくことが困難なので、電極とは接着させておく必要がある。このとき、電極と電解質を接着させる方法としては、 $0.1 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ の圧力下、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度に加熱することにより接着させるか、あるいはハイブリッド電解質の種類によっては室温で接着させる方法が一般的である。また、熱をかける場合には、ハイブリッド電解質を構成するポリマーを一部溶解させることで、接着剤的な役割を担わせることができる。このとき、ハイブリッド電解質と電極の接着性は、後記するように、ハイブリッド電解質の高分子多孔質成形体を構成する、架橋された高分子セグメントを含む高分子母材のゲル分率に左右される。

本発明のハイブリッド電解質の高分子母材のゲル分率は20～75%の範囲であることが必要である。ここで上限は好ましく70%であり、さらに好ましくは65%である。また

下限は好ましくは30%であり、さらに好ましくは35%である。ゲル分率が75%を越えると加熱により電極と接着する際に接着しにくくなり、電極との接着強度が低下する。またゲル分率が20%よりも低いと加熱時に変形し易くなり、高温安定性が乏しくなる。

前記したように、本発明のハイブリッド電解質は、高分子多孔質成形体が電解液で含浸・膨潤されてなり、該高分子多孔質成形体の高分子母材のみならず該高分子母材中に分散している気泡中にも電解液が含まれている。該高分子多孔質成形体をなす架橋された高分子セグメントを含む高分子母材は、ポリマーを架橋処理して得られる、架橋された高分子セグメントを含むポリマーからなる。このポリマーは架橋処理された後用いる電解液に膨潤可能なものであれば特に制限はないが、電気化学的に安定なものが好ましく、また高いイオン伝導性を有するポリマーが好ましい。このようなポリマーの具体例としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、フッ化ビニリデンポリマー、アクリロニトリルポリマー、ポリ(メタ)アクリル酸オリゴエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、ポリアルキレンスルフィド、オリゴエチレンオキサイドを側鎖に有するポリホスファゼンやポリシロキサン、ナフイオン(米国、デュポン社製)やフレミオン(日本国、旭硝子株式会社製)等の分子内にイオン性基を有する高分子等を挙げることができる。フッ化ビニリデンポリ

マー及びアクリロニトリルポリマーは、単独重合体のみならず、共重合体を包含する。例えば、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、アクリロニトリルー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体等もまた用いることができる。分子内にイオン性基を有する高分子を利用してリチウム電池に利用する場合にはイオン性基はリチウム塩であることが望ましい。これらのポリマー種の中で、高いイオン伝導度と強度を合わせ持つことからポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ化ビニリデンポリマーや、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリルースチレン共重合体等のアクリロニトリルポリマーが好ましい。フッ化ビニリデンポリマーがさらに好ましい。

これらのポリマーは、最終的には架橋処理により架橋された高分子セグメントを含むポリマーに変換して用いられる。ポリマーに架橋構造を導入することでハイブリッド電解質の高温安定性が高まる。ポリマーが架橋されていないと、ハイブリッド電解質を用いて作製した電池が高温にさらされたときに電池としての性能が不可逆的に変化したり、場合によってはポリマーの溶解による短絡が起こる。この架橋構造は重合時、高分子多孔質成形体の形成前、形成後のどの段階でも

導入することができる。多孔質形成体が電解液や可塑剤などを含んだ状態で架橋構造を導入してもよい。架橋の方法としては重合時に多官能のモノマーを添加する方法、重合後に電子線、 $\gamma$ 線、X線、紫外線等の輻射エネルギーを照射する方法、やはり重合後にラジカル開始剤を含有させて熱や輻射エネルギー照射により反応させる方法等を用いることができる。重合後に架橋構造を導入する場合、新たに単官能または／および多官能のモノマー成分を共存させておくこともできる。これらの架橋方法の中でも、夾雑物や未反応官能基が残存しにくいので、重合後に電子線、 $\gamma$ 線、X線、紫外線等の輻射エネルギーを照射する方法が好ましく、電子線や $\gamma$ 線がさらに好ましい。

この架橋処理によりポリマーは架橋された高分子セグメントを含むポリマーとなる。このポリマーを高分子母材とする高分子多孔質成形体の場合、該高分子多孔質成形体を、架橋処理前のポリマーが電解液に溶解してしまう条件下で大過剰の該電解液中に浸漬しても、該高分子多孔質成形体が電解液で膨潤されるのみで、該高分子多孔質成形体全体が溶解することはない。このときの高分子母材の架橋の程度はゲル分率で表され、該高分子母材をその架橋処理前の母材ポリマーの良溶媒での抽出処理に付し、その抽出前後の重量変化から求めることができる。このとき、ハイブリッド電解質中の高分子母材のゲル分率は、電解液で膨潤させる条件によっては、

電解液で膨潤させる前の高分子多孔質成形体の高分子母材のゲル分率とは異なってくるので、直接ハイブリッド電解質のゲル分率を測定する必要がある。

ハイブリッド電解質中の高分子母材のゲル分率の測定方法を例示すれば以下になる。即ち、まずハイブリッド電解質を、架橋された高分子セグメントを含む高分子母材を溶かさず電解液のみを溶解する溶媒に30分以上浸漬することにより該ハイブリッド電解質から電解液を抽出して除去し、乾燥して得られる乾燥高分子母材の重量 ( $W_1$ ) を求める。次に該乾燥高分子母材を150メッシュのステンレス製金網に包み、該ハイブリッド電解質の製造に用いた架橋処理前のポリマーの良溶媒から選ばれる溶媒中で所定時間加熱還流した後、抽出残留物を、同じく該ハイブリッド電解質の製造に用いた架橋処理前のポリマーの良溶媒から選ばれる溶媒で洗浄し、真空乾燥後、抽出残留物の重量 ( $W_2$ ) を求める。このとき  $(W_2/W_1) \times 100$  をゲル分率 (%) とする。上記乾燥高分子母材の加熱還流に用いる溶媒の量は重量比で該乾燥高分子母材の約100倍以上が用いられる。その溶媒の例としては、例えば架橋処理前のポリマーがフッ化ビニリデンポリマーの場合、N, N-ジメチルアセトアミドとアセトンの混合溶媒 (容積比7:3)、アクリロニトリルポリマーの場合はN, N-ジメチルアセトアミド単独が適当である。この場合、加熱還流の時間は2時間以上、真空乾燥の時間は7

0℃で4時間以上がよい。

本発明のハイブリッド電解質の高分子多孔質成形体は、高分子母材中に気泡が分散した構造を有する。このような構造を持つことにより、該高分子多孔質成形体を電解液で膨潤させて得られるハイブリッド電解質は、そのイオン伝導度が高く、且つ該高分子多孔質成形体に対する電解液の含浸性が高い。気泡の形状としては独立気泡でも該高分子多孔質成形体を貫通する孔を有する連続気泡でもかまわないが、特に上記した効果の後者を効率的に得るためには、該高分子多孔質成形体を貫通する孔を有する連続気泡であることが好ましい。

該高分子多孔質成形体の空隙率は30～95%の範囲にあることが好ましい。30%未満の空隙率では電解質を形成したときのイオン伝導度が十分に高くなく、好ましくは40%以上、さらに好ましくは50%以上、さらに好ましくは55%以上である。また95%を越えると膨潤後に十分な強度が得られにくく、好ましくは90%以下、さらに好ましくは85%以下、特に好ましくは80%以下である。

また、本発明のハイブリッド電解質に含まれる電解液の量もまた30～95重量%の範囲にあることが好ましい。液含量が30重量%未満ではイオン伝導度が十分に高くなく、好ましくは40重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは55重量%以上である。また液含量が95重量%を超えると十分な強度が得られにくく、好ましくは9



0重量%以下、さらに好ましくは85重量%以下、特に好ましくは80重量%以下である。

尚、高分子多孔質成形体の空隙率は、該高分子多孔質成形体の高分子母材の非溶媒を空隙内に充填し、該非溶媒の重量を測定することで求めることができる。例えば該高分子母材がフッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーの場合、以下の方法で求めることができる。まず高分子多孔質成形体の乾燥重量（A）を測定しておき、次に該高分子多孔質成形体をエタノールに浸漬して親水化した後、水中に浸漬して含浸したエタノールを十分に水で置換し、表面の水分を拭き取った後の高分子多孔質成形体の重量（B）を測定する。重量AおよびBと高分子多孔質成形体の材質の真比重（d）から次の式により空隙率を計算する。

$$\text{空隙率 (\%)} = [(B - A) / (A / d + B - A)] \times 100$$

本発明のハイブリッド電解質の形状は使用する目的により異なるので一概には限定されないが、例えば、上記したいわゆるポリマー電池の電極間の電解質として用いる場合には、シート状、織布状、不織布状といった形状が好ましい。この場合のシート状ハイブリッド電解質の膜厚は、一般的には1～500μm程度のものが用いられ、好ましくは10～300μm、さらに好ましくは20～150μmがよい。上記のシート状ハイブリッド電解質の製造のために用いられる薄膜状高分子多孔質成形体の厚さの範囲も上記と同様であること

が好ましい。シート状ハイブリッド電解質又は薄膜状高分子多孔質成形体の膜厚が $1\mu\text{m}$ 未満では強度が不足し、電極と積層して電池とした際電極間で短絡しやすくなり、又一方、シート状ハイブリッド電解質又は薄膜状高分子多孔質成形体の膜厚が $500\mu\text{m}$ を越えると、ハイブリッド電解質として実効電気抵抗が高くなりすぎるうえ、例えばポリマー電池の電解質として用いた場合には体積当たりのエネルギー密度が低くなりすぎる。

本発明で用いる高分子多孔質成形体の製造方法は特に限定されないが、複数の気泡が該高分子多孔質成形体を貫通する孔を有する連続気泡である高分子多孔質成形体の製造方法としては、マイクロフィルターやウルトラフィルターを製造する方法を利用することができる。例えば日本国特開平3-215535号公報に記載の方法や日本国特公昭61-38207号公報に記載の方法、日本国特開昭54-16382号公報に記載の方法を利用することができる。簡単に述べれば、具体的には溶融法や湿式法が挙げられ、溶融法は重合体を可塑剤や無機粉体等と共に溶融後、平膜状に成形して平膜状成形体を得、該平膜状成形体に含まれる可塑剤や無機粉体等を抽出除去することにより目的とする高分子多孔質成形体を得るものである。また湿式法は重合体を界面活性剤や添加剤等と共に溶媒に溶解した溶液を得、該溶液をキャストして液膜を得、該液膜を該重合体の非溶媒中に浸漬することにより該

液膜を凝固させ、同時に溶媒や界面活性剤や添加剤等を洗浄除去することにより、目的とする高分子多孔質成形体を得るものである。

また、気泡が独立気泡からなる高分子多孔質成形体の製造方法としては、ポリマーを成形して得られる成形体に発泡剤を拡散させて発泡剤含有成形体を得、該発泡剤含有成形体を加熱する、あるいは減圧条件下に保持することによって独立気泡を形成させることにより、気泡が独立気泡からなる高分子多孔質成形体を得る方法等が利用できる。本発明の高分子多孔質成形体の製造方法としては、上記の方法を単独または併用して用いることができる。

次に、高分子多孔質成形体を電解液で膨潤させることにより本発明のハイブリッド電解質を製造する方法には特に制限はないが、少なくとも高分子多孔質成形体を含浸するだけの量の電解液が該成形体中に含浸存在する状態で、高分子多孔質成形体を、該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る圧力および温度条件下に保持することで本発明のハイブリッド電解質を得ることができる。このとき、高分子多孔質成形体の外見上の変形を伴っても、伴わなくてもよい。高分子多孔質成形体の外見上の変形を伴わないというのは、電解液の含浸前の高分子多孔質成形体と、それから製造されたハイブリッド電解質とで外見上のサイズはほとんど変わっていないが、高分子多孔質成形体そのものは、前に定義した膨潤された状態にあることをいう。従って、本発明のハイブリッド

電解質は、膨潤の際高分子多孔質成形体の外見上の変形を伴わなくても、該ハイブリッド電解質から電解液を除去し室温で乾燥したときの長さ方向の変化として表わされる収縮率は10%を超える。

また、上記したように、本発明のハイブリッド電解質の高分子母材のゲル分率は限定されている。該高分子多孔質成形体を膨潤させる際、膨潤操作に用いる方法によっては該高分子母材の一部が電解液中に溶出するため、高分子母材のゲル分率が本発明の範囲から外れることがある。しかし、高分子多孔質成形体が自由には膨潤し得ない量（即ち、該成形体の膨潤が平衡膨潤度にまで達しないような量）の電解液で該高分子多孔質成形体を膨潤させる方法、あるいは該高分子多孔質成形体を膨潤させる温度と時間をコントロールする方法などにより、含浸時の該高分子母材の一部の溶出を抑え、該高分子母材のゲル分率が本発明の範囲に含まれるよう制御することも可能で、このような方法で本発明のハイブリッド電解質を製造することができる。

しかしながら、本発明に含まれる以下の方法により、本発明のハイブリッド電解質を効果的に製造することができる。即ち、まず高分子多孔質成形体に、電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で、電解液を含浸させ、含浸高分子多孔質成形体を得る。含浸させる方法としては、該高分子多孔質成形体を電解液浴中の電解液に浸す方法が一般的であるが、その他に該高分子多孔質

成形体に該電解液をスプレーする、あるいは塗布する等の方法を採用することができる。この段階では高分子多孔質成形体は膨潤していないので、該含浸高分子多孔質成形体は十分に強度が高く、また含浸によるサイズの変化もほとんどないので比較的自由に扱うことができる。次に上記の状態にある該含浸高分子多孔質成形体を電解液浴や電解液のスプレー装置、塗布装置等の含浸装置から取り出し、該含浸高分子多孔質成形体の周囲に余分な電解液が存在しないようにする。必要により滴を切る、表面を拭き取るなどしてさらに余分な電解液を除去する。また、該高分子多孔質成形体を電極と積層させて積層体を得、該積層体に、電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で、該電解液を含浸させて含浸積層体を得てもよく、その場合は、該含浸積層体に対して上記した操作と同様の操作を行えばよい。この状態での該含浸高分子多孔質成形体のイオン伝導度は必ずしも十分に高いものではないが、このままの状態あるいは電極と積層した状態で該含浸高分子多孔質成形体または該含浸積層体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤される温度及び圧力下に保持することにより、高分子多孔質成形体を電解液で膨潤させると、高いイオン伝導度を有する本発明のハイブリッド電解質を容易に得ることができる。特に、該含浸高分子多孔質成形体を電極との積層後に膨潤のための加熱を行うことにより、イオン伝導度の向上と電極との接着とを同時に達成することができる。

さらに本発明の方法を用いることにより、含浸時において電解液浴の電解液中に高分子母材の一部が溶出することがなく、電解液浴等の汚染を防ぐことができる。

先に示したように、一般に架橋ポリマーを溶媒や溶液中で自由に膨潤させると、膨潤度が平衡膨潤度に達するまで大きな変形を伴って膨潤する。また変形を抑制するために、膨潤に使われる液量をコントロールし、膨潤度が平衡膨潤度に達しないようにすることも著しく困難である。しかしながら、本発明の方法に従えば膨潤に使われる液量は空隙率により限定されることから膨潤率も限られ、膨潤による高分子多孔質成形体の大きな変形を避けることができ、強度低下も抑制される。したがって、本発明の方法は、強度の高い状態で高分子多孔質成形体を電極と積層できる上、膨潤による高分子多孔質成形体の変形が小さいという点で、電解液を含浸させる前か後の高分子多孔質成形体を、電解液で膨潤させる前に電極を積層した場合に特に有用である。尚、膨潤は通常は常圧で、高分子多孔質成形体の種類によっては必要により減圧下でまたは加圧下で行う。また、膨潤後には高分子多孔質成形体の気泡に由来するハイブリッド電解質の空泡内に電解液は残っていても残っていなくてもよいが、少なくともハイブリッド電解質の内部には液相を有していることが好ましく、該液相がハイブリッド電解質を貫通していることが好ましい。

即ち、本発明の好ましい1つの態様によれば、架橋された

高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体に、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で、該電解液を含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る温度および圧力下に保持することを特徴とする電気化学素子の製造方法が提供される。

又、本発明の他の好ましい態様によれば、架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体に、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で該電解液を含浸させて含浸積層体を得、該含浸積層体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る温度および圧力下に保持することを特徴とする電気化学素子の製造方法が提供される。

本発明において、高分子多孔質成形体が電解液に膨潤され得る温度および圧力とは、高分子多孔質成形体を所定の圧力下、所定の温度の電解液中に浸漬した際に、浸漬の前後での該高分子多孔質成形体の変形が長さ方向で10%を越える温

度および圧力をいう。従って、所定の温度及び圧力下で高分子多孔質成形体が電解液で膨潤されていることは、所定の温度及び圧力下で該高分子多孔質成形体を該電解液に浸漬したときの変形から確認することができる。しかし、上記製造方法、即ち、高分子多孔質成形体に、電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で、電解液を含浸させ、得られる含浸高分子多孔質成形体の周囲に余分な電解液が存在しないようにし、該含浸高分子多孔質成形体を、該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤されうる温度及び圧力下に保持することによって高分子多孔質成形体を電解液で膨潤させる方法では、膨潤前後で高分子多孔質成形体のサイズが変わらないので、上記の製造方法の途中で該高分子多孔質成形体が電解液で膨潤されたことをサイズの変化により直接確認することはできない。そのため、該高分子多孔質成形体が電解液で膨潤され得る温度及び圧力を別途確認しておく必要がある。

又、本発明において、該高分子多孔質成形体を実質的に該電解液で膨潤され得ない温度および圧力とは、本発明においては該高分子多孔質成形体を所定の圧力下所定の温度の電解液に含浸させたときに、該高分子多孔質成形体の変形が長さ方向で10%以内である温度及び圧力、または、高分子多孔質成形体を所定の圧力下、所定の温度の電解液に浸漬して得られる含浸高分子多孔質成形体から電解液を抽出して除去し



室温で乾燥したときの、抽出前の該含浸高分子多孔質成形体に対する該高分子多孔質成形体の長さ方向の収縮率が10%以内となるときの温度および圧力のことをいう。

本発明のハイブリッド電解質の製造方法で用いられるポリマーは、用いる電解液との組み合わせにより異なり、また逆に、用いる電解液の種類もまた用いるポリマーの種類により異なる。本発明のハイブリッド電解質に含まれる電解液は、電解質の水系または非水系溶媒溶液、および液状電解質よりなる群より選ばれ、一般には以下のようなものが用いられる。まず、水系または非水系溶媒溶液として用いられる電解質としては無機塩、有機塩、無機酸、有機酸のいずれも使用可能である。この例として、たとえばテトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、過塩素酸、ヘキサフルオロ砒素酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸などの無機酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸などの有機酸、およびこれら無機酸、有機酸の塩が挙げられる。さらにこれらの無機酸、有機酸およびこれらの塩の混合物も使用可能である。この塩の電解質のカチオンとして、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、アンモニウムイオンなどを単独または混合状態で用いることができる。このカチオン種は使用する用途によって好ま

しい種が異なる。たとえば、本発明のハイブリッド電解質を用いてリチウム電池を構成する場合は、添加する電解質としてリチウム塩を用いることが好ましい。特に、リチウム2次電池の場合、広い電位領域を使用するため、電解質として電気化学的に安定なリチウム塩が好ましく、この例として、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ などのフルオロアルキルスルホン酸リチウム塩、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等のスルホニルイミドリチウム塩、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ を挙げることができる。これらの電解質の溶液中における適正な濃度は使用する目的により異なるが、一般には0.1mol/リットル～飽和溶解度の範囲で用いられ、好ましくは0.5～5mol/リットル、さらに好ましくは0.5～2mol/リットルの範囲で用いられる。

次にこれらの電解質を溶解する溶媒としては、水、アルコール等、化学的に安定で電解質を溶解するものであればよいが、特にリチウム電池のように非水系電解液として使用する場合には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等のカーボネート化合物、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグライム、テトラグライム、オリゴエチレンオキシド等のエーテル化合物、γ-ブチロラクトン、β-プロピオラクトン等のラクトン化合物、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物等を挙げるこ

ができる。

以上挙げた中で、用いるポリマーと電解液の組み合わせは、該ポリマーを用いて製造した高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤される組み合わせであればよく、該高分子多孔質成形体が電解質を溶解する溶媒の沸点以下で電解液で膨潤される組み合わせが好ましく、該高分子多孔質成形体が電解質を溶解する溶媒の沸点以下で電解液で膨潤され得るが、室温では実質的に膨潤され得ない組み合わせが特に好ましい。このような組み合わせの一例としては、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等のカーボネート系の溶剤を電解質の溶媒として用いた場合のポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデンを含む共重合体、ポリアクリロニトリル等の組み合わせを挙げることができる。このような組み合わせの場合、含浸温度は35℃以下が好ましく、膨潤のための加熱温度は80℃以上が好ましく、90℃以上がさらに好ましい。

本発明では最終的には高分子多孔質成形体を電解液で膨潤させる必要がある。実際にはある圧力下該高分子多孔質成形体が電解液で膨潤され得るかされ得ないかは温度により左右され、該高分子多孔質成形体はある温度以下では該電解液によって実質的に膨潤され得ないということになる。実用上、電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力は常圧下、室温付近であることが好まし

い。尚、付け加えるならば、該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得るかされ得ないかは、該高分子多孔質成形体と該電解液が接触している時間にも左右されるが、ここでは常圧下ある温度で該高分子多孔質成形体を電解液に1時間程度浸漬してもほとんど変形しなければ該高分子多孔質成形体は該電解液によって実質的に膨潤され得ないものとみなす。

逆に、該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得ることは、所定の温度で該電解液に浸漬したときの変形から確認することができる。従って、ある圧力下加熱により高分子多孔質積層体を電解液で膨潤させる場合、そのために必要な最低の温度はポリマーと電解液の組み合わせによって異なるが、外観的には高分子多孔質成形体の変形から確認することができる。この場合、該高分子多孔質積層体を電極と積層した後では変形の確認は困難なので、別途膨潤に必要な最低の温度を確認しておくことが好ましい。膨潤に必要な最低温度は室温より高い温度で、且つ電解液中の溶媒の沸点以下の温度であることが好ましく、室温より20度以上高い温度であることがさらに好ましい。また、該高分子多孔質積層体を電極と積層してから加熱する場合は電極材料の電極としての活性が低下し始める温度以下であることが好ましい。加熱する時間は温度や伝熱の状態にもよるので一概には決められないが、一般には2分間以上、好ましくは10分間以上、さらに好ましくは30分間以上加熱することが望ましい。なお、膨潤す

るために必要な最低温度よりも充分高い温度であれば2分間程度の加熱で充分である。

上記の本発明のハイブリッド電解質の製造方法を用いて電池等の電気化学素子を製造する方法としては、前記したように、まず高分子多孔質成形体に電解液を含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質積層体を電極と積層して積層体を得、該積層体を加熱する方法、高分子多孔質成形体に電極を積層して積層体を得、該積層体に電解液を含浸させて含浸積層体を得、該含浸積層体を加熱する方法があり、そのどちらも採用することができる。後者の方法において集電体を有する電極を用いる場合は、集電体にメッシュ状のものを用いることにより効率よく液を含浸させることができる。また積層体の形状としてはシート状やロール状、折りたたみ構造やシートの積層体とすることができる。

本発明の電気化学素子を製造する方法において、用いられる電極材料は製造される電気化学素子の種類により異なるが、例えば電気化学素子がリチウム電池の場合、正極および負極としてリチウムの吸蔵放出が可能な物質が用いられる。この正極物質として、負極に対し高い電位を有する材料を選ぶ。この例として、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$  ( $0 < x < 1$ ) (MはCo、Ni、Mn、Feの混合体)、 $\text{Li}_{2-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < y < 2$ )、 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_{2-y}\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < y < 2$ )、 $\text{Li}_{1.2-x}$

$Nb_2O_5$  ( $0 < x' < 1.2$ ) などの酸化物、 $Li_{1-x}TiS_2$ 、 $Li_{1-x}MoS_2$ 、 $Li_{3-z}NbSe_3$  ( $0 < z < 3$ )、などの金属カルコゲナイド、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセン誘導体、ポリアセチレン、ポリチエニレンビニレン、ポリアリレンビニレン、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物を挙げることができる。

また負極として、上記正極に対して低い電位を有する材料を用いる。この例として、金属リチウム、アルミニウム・リチウム合金、マグネシウム・アルミニウム・リチウム合金などの金属リチウム、グラファイト、コークス、低温焼成高分子などの炭素系材料、 $SnM$ 系酸化物 ( $M$ は $Si$ 、 $Ge$ 、 $Pb$ を表す)、 $Si_{1-y}M'_yO_2$  ( $M'$ は $W$ 、 $Sn$ 、 $Pb$ 、 $B$ などを表す)の複合酸化物、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物のリチウム固溶体、 $Li_7MnN_4$ 、 $Li_3FeN_2$ 、 $Li_{3-x}Co_xN$ 、 $Li_{3-x}NiN$ 、 $Li_{3-x}Cu_xN$ 、 $Li_3BN_2$ 、 $Li_3AlN_2$ 、 $Li_3SiN_3$ の窒化物などのセラミックス等が挙げられる。ただし、リチウムイオンを負極で還元して金属リチウムとして利用する場合は、導電性を有する材料であればよいので上記に限定されない。

このような正極及び負極は上記の材料を所定の形状に成形加工する。電極の形態として、連続体、または粉末材料をバインダーに分散したもののいずれも使用可能である。前者の

連続体の成形方法として、電解、蒸着、スパッタリング、CVD、熔融加工、焼結、圧縮などが用いられる。また、後者の方法は、粉末状の電極材料をバインダーとともに混合して成形する。このバインダー材料としてポリフッ化ビニリデン等のイオン伝導性高分子、スチレン・ブタジエン系ラテックス、テフロン系ラテックス等の非イオン伝導性高分子、金属などが用いられる。また、このバインダーに重合性モノマーや架橋剤を添加しておき、成形後に重合、架橋させることもできる。さらにバインダーの強度向上、変性等の目的で電子線、 $\gamma$ 線、紫外線等の輻射エネルギーを照射することもできる。また、正極または負極材料の電子移動を行うために電極に電気抵抗の低い材料で集電体を設けることができ、集電体を基板として上記の方法で電極材料を成形したものを電極とすることができる。

電極を積層する場合には、電極に電解液をあらかじめ含浸させておいてもよい。このとき電極に含浸された電解液の存在下、電解液を含浸した高分子多孔質成形体またはハイブリッド電解質と電極との積層体を加熱することで両者の接着性は格段に高めることができる。

本発明のハイブリッド電解質を用い、および／または本発明の方法で製造される電気化学素子としては、リチウム電池をはじめとする1次電池や2次電池の他、光電気化学デバイスや電気化学センサー等種々の電気化学素子を挙げることが

できる。

以上のように、本発明のハイブリッド電解質は、高いイオン伝導度を有し、高温安定性に優れ、そのうえ電極との接着性に優れた特徴を有する。また、ハイブリッド電解質や電気化学素子製造に、本発明の製造方法を用いれば、製造中において含浸高分子多孔質成形体の強度も大きく、電解液での膨潤前後での高分子多孔質成形体の寸法変化も小さいことから、上記の特徴を有するハイブリッド電解質や高性能の電気化学素子を効率よく製造することができ、さらには製造中に高分子母材の一部が電解液中に溶出することがないので、電解液浴等の含浸装置を汚染することもないため、産業上、極めて有用である。本発明のハイブリッド電解質はいわゆるポリマー電池用の電解質としたときに特に有用なものである。



発明を実施するための最良の形態

以下に実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

次の諸特性の測定は、以下の方法で行った。

高分子多孔質成形体の空隙率：

まず高分子多孔質成形体の乾燥重量（A）を測定しておき、次にこの高分子多孔質成形体をエタノールに浸漬して親水化した後、水中に浸漬して含浸したエタノールを十分に水で置換し、表面の水分を拭き取った後の高分子成形体の重量（B）を測定した。重量AおよびBと高分子多孔質成形体の材質の真比重（d）から次の式により空隙率を計算した。

$$\text{空隙率 (\%)} = [(B - A) / (A / d + B - A)] \times 100$$

高分子高分子多孔質成形体の収縮率および母材のゲル分率：

まず作製したハイブリッド電解質の一部を切り出し、エタノールに30分以上浸漬することにより電解液を抽出して除き、室温で真空乾燥して得られる乾燥高分子母材の重量を求めた。このときの該乾燥高分子母材の元のハイブリッド電解質に対する長さ方向の変化から収縮率を求めた。次に該乾燥高分子母材を150メッシュのステンレス製金網に包み、該乾燥高分子母材の1000倍以上の量の溶媒（高分子母材がフッ化ビニリデンポリマーの場合はN，N-ジメチルアセトアミドとアセトンの混合溶媒（容積比7：3）、アクリロニトリルポリマーの場合はN，N-ジメチルアセトアミド単独）

中で4時間加熱還流した後、アセトンに5分間浸漬して洗浄し、70℃で6時間真空乾燥後、抽出残留物の重量を求めた。このときの重量を、電解液を抽出した後の高分子母材の乾燥重量で割った値をゲル分率とした。

・イオン伝導度は、ハイブリッド電解質を金属電極で挟み込むことにより電気化学セルを構成し、該電気化学セルの電極間に交流電圧を印可し交流インピーダンス法により測定した複素数インピーダンスのコールコールプロットにおける実数インピーダンス切片、該ハイブリッド電解質の厚さ、ならびに該金属電極の面積から計算した。

#### 実施例 1

##### <ハイブリッド電解質の作製>

フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ヘキサフルオロプロピレン5重量%）17.3重量部、平均分子量200のポリエチレングリコール11.5重量部、ジメチルアセトアミド71.2重量部からなる溶液を作り、この溶液100gに対してポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート（日本国、花王アトラス（株）製、商品名Tween 80）を0.8ml加え、均一な溶液とした。その後、該溶液を室温でガラス板上にキャストすることにより、膜厚200 $\mu$ mの液膜を作製した。該液膜を直ちに70℃の水の中に浸漬して凝固させた後、水、アルコールで洗浄後乾燥し

て、膜厚  $52\ \mu\text{m}$ 、空隙率  $76\%$  の高分子多孔質薄膜を作製した。さらに該高分子多孔質薄膜に電子線照射（照射量  $15\ \text{Mrad}$ ）し、架橋された高分子多孔質薄膜を作製した。

エチレンカーボネート／プロピレンカーボネートの  $1:1$  混合溶媒に  $\text{LiBF}_4$  を  $1\ \text{mol/l}$  の濃度で溶かした溶液を電解液として用いた。上記架橋された高分子多孔質薄膜を室温で上記電解液中に浸漬したところ、直ちに電解液が含浸し、透明な含浸多孔質薄膜が容易に得られた。該含浸多孔質薄膜の表面に付着した、含浸されなかった過剰の電解液は拭き取って除去した。このとき含浸による架橋された高分子多孔質薄膜のサイズの変化は長さ方向で  $5\%$  であった。該含浸多孔質薄膜を2枚のガラス板で挟み、 $100^\circ\text{C}$  のオーブンで2時間保持し、ハイブリッド電解質シートを作製した。このとき、加熱による上記含浸多孔質薄膜のサイズの変化は認められなかった。該ハイブリッド電解質シートの一部を切り出し、電解液を抽出して除去し、乾燥したときの収縮率は  $16\%$ 、高分子母材のゲル分率は  $62\%$  であった。一方、上記架橋された高分子多孔質薄膜を上記の電解液に  $100^\circ\text{C}$  で1時間浸漬したところ、サイズが長さ方向で  $36\%$  増加しており、上記の温度は上記架橋された高分子多孔質薄膜が上記電解液で膨潤され得る温度であることが確認できた。

上記ハイブリッド電解質シートを2枚のステンレスシートで挟み込み、該ステンレスシートを電極としてインピーダン

ス測定（日本国、セイコーEG&G社、389型インピーダンスメーターを使用）を行い、その結果から、室温におけるイオン伝導度を求めたところ、 $1.3 \text{ mS/cm}$ であった。

#### <電池の作製>

平均粒径  $10 \mu\text{m}$  の  $\text{LiCoO}_2$  粉末とカーボンブラックを、ポリフッ化ビニリデン（日本国、呉羽化学工業（株）社製、KF1100）のN-メチルピロリドン溶液（5重量%）に混合分散してスラリーを作製した。尚、該スラリー中の固形分ならびにポリフッ化ビニリデンの重量比は、 $\text{LiCoO}_2$ （85%）、カーボンブラック（8%）、ポリフッ化ビニリデン（7%）とした。該スラリーを集電体として用いるアルミ箔の一方の面上にドクターブレード法で塗布乾燥して膜厚  $110 \mu\text{m}$  の塗膜からなる電極層を形成させることにより、 $\text{LiCoO}_2$  電極シート（正極）を作製した。

次に平均粒径  $10 \mu\text{m}$  のニードルコークス粉末に、上記と同じポリフッ化ビニリデンのN-メチルピロリドン溶液（5重量%）を混合してスラリーを作製した〔ニードルコークスとポリフッ化ビニリデンの重量比：ニードルコークス（92%）、ポリフッ化ビニリデン（8%）〕。該スラリーを集電体として用いる金属銅シートの一方の面上にドクターブレード法で塗布し、乾燥して膜厚  $120 \mu\text{m}$  の塗膜からなる電極

層を形成させることにより、ニードルコークス電極シート（負極）を作製した。

上記の  $\text{LiCoO}_2$  電極シート、およびニードルコークス電極シートをそれぞれ 4 cm 角に切断し、上記電解液を含浸した。上記架橋された高分子多孔質薄膜に室温で上記電解液を含浸して得られた含浸多孔質薄膜を 4.5 cm 角に切断して、上記 2 種の電極シートが該含浸多孔質薄膜を挟むように積層（このとき、含浸多孔質薄膜とそれぞれの電極シートの電極層を密着させる）してニードルコークス（負極）／含浸多孔質薄膜／ $\text{LiCoO}_2$ （正極）の構成を有する電池を形成した。該電池を 2 枚のガラス板に挟んでクリップで止め、 $100^\circ\text{C}$  で 2 時間保持した後室温まで放冷し、ガラス板からはずし、該電池の正極、負極の集電体にステンレス端子を取り付け、その電池を該ステンレス端子の先が外に出るようにして PET／Al／PE ラミネートフィルム（PET：ポリエチレンテレフタレートフィルム、Al：アルミニウム箔、PE：ポリエチレンフィルム）に挟み、ラミネーターでラミネートしてシート電池を作製した。

該シート電池を、充放電機（日本国、北斗電工社製 101SM6）に接続し、電流密度  $1\text{ mA/cm}^2$  の電流密度で充放電を行った。充電は、定電流放電後、4.2 V の定電位で行った。充電後の電極間電位は 4.2 V であり充電が確認できた。また放電は定電流放電で行い、電位が 2.7 V まで

低下したときに停止した。該シート電池の初回充放電効率は 80%以上、2回目以降の充放電効率は 99%以上で繰り返し充放電が可能であり、2次電池として作動することが確認できた。

該シート電池の充放電を 10回繰り返した後、PET/A1/PEラミネートフィルムを剥がし、取り出した電池から電極シートを剥がそうとしたが、集電体（金属シート）のみが剥がれ、電解質と電極とは剥がれず、十分接着されていることを示した。そこで、集電体を剥がした状態で電極層ごと電解質層をエタノールで洗浄し、電解液を抽出して除いた後、表面の大半の電極層を削って除去したシートを得た。該シートを乾燥したときの収縮率は 12%であった。さらに、該シート上に残った電極層を全て削り落として得られたシートについて上記方法で求めたゲル分率は 64%であった。

#### 比較例 1

実施例 1 で作製した高分子多孔質薄膜を 4 cm 角に切断し、電子線を照射することなく実施例 1 と同じ電解液を含浸して含浸多孔質薄膜を得、表面についた過剰の電解液を拭き取り、該含浸多孔質薄膜をガラス板で挟んで 100℃に加熱したところ、円形に変形したシートが得られた。尚、該シートに対して上記方法で求めたゲル分率は 0%であった。また、加熱前の該含浸多孔質薄膜を用いて実施例 1 と同様にシート電池

を作製したが、短絡していて充電できなかった。

## 実施例 2

液膜の膜厚を  $100\text{ }\mu\text{m}$  とした以外実施例 1 と同じ方法で製膜して膜厚  $25\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率  $73\%$  の高分子多孔質薄膜を作製した。さらに該高分子多孔質薄膜に電子線照射（照射量  $15\text{ Mrad}$ ）し、架橋された高分子多孔質薄膜を作製した。

上記の架橋された高分子多孔質薄膜を実施例 1 と同じ電解液に室温で浸漬したところ、直ちに容易に電解液が含浸し、透明な含浸多孔質薄膜が得られた。表面に付着した、含浸されなかった過剰の電解液は拭き取って除去した。このとき含浸による高分子多孔質薄膜のサイズの変化は認められなかった。該含浸多孔質薄膜を 2 枚のステンレスシートに挟み込むことにより電気化学セルを構成し、該ステンレスシートを電極としてインピーダンス測定を行い、その結果より求めた室温におけるイオン伝導度は  $0.25\text{ mS/cm}$  であった。次に該電気化学セルを  $100^\circ\text{C}$  で 1 時間保持した後、室温まで放冷し、再度インピーダンス測定を行ったところ室温におけるイオン伝導度は  $1.1\text{ mS/cm}$  であった。

同様に  $15\text{ mm}$  角に切断した上記含浸多孔質薄膜を 2 枚のガラス板で挟み込み、 $100^\circ\text{C}$  のオーブンで 1 時間保持したところ、長さ方向のサイズの変化は  $1\text{ mm}$  以下であった。加熱後の該薄膜はピンセットで容易に取り扱うことができた。

一方、該架橋された高分子多孔質薄膜を上記電解液中に100℃で10分間浸漬したところ、15mm角であったものが20mm角となっており、上記の温度は上記架橋された高分子多孔質成形体が上記電解液で膨潤され得る温度であることが確認できた。

#### 比較例 2

実施例 2 において作製した架橋前の高分子多孔質薄膜を用い、実施例 2 と同様にして電解液を含浸した電気化学セルを作製し、100℃で1時間保持した後、室温まで放冷し、再度インピーダンス測定を行ったところ短絡していた。また、該高分子多孔質薄膜を同じ電解液に90℃で浸漬したところ、4分で溶解した。

#### 実施例 3 および比較例 3

実施例 1 で作製した  $\text{LiCoO}_2$  電極シート、ニードルコークス電極シートをそれぞれ2cm角に切断し、実施例 2 と同様の方法で得た含浸多孔質薄膜を2.3cm角に切断して、上記2種の電極シートが該シートを挟むように積層してニードルコークス（負極）／含浸多孔質薄膜／ $\text{LiCoO}_2$ （正極）の構成を持つ電池を作製した。ついで該電池の正極、負極の集電体にステンレス端子を取り付け、外部に導電可能な電極端子を有し、外気を遮断可能なガラス容器（以後、単に



「ガラスセル」と称する)の端子にそれぞれ接続してアルゴン雰囲気中で封入した。

該電池を2個作製し、一方は100℃で2時間保持した後室温まで放冷してから(実施例3)、もう一方はそのまま(比較例3)、以下のインピーダンス測定および充放電を行った。インピーダンス測定では比較例3の電池の内部抵抗は80Ωであったが実施例3の電池では30Ωであった。さらにそれぞれの電池について実施例1と同様に充放電を行ったところ、いずれの電池も初回充放電効率80%以上、2回目以降の充放電効率は99%以上で繰り返し充放電が可能であり、2次電池として作動することが確認できた。しかし、実施例3の電池では過電圧が50mVであったが比較例3の電池では100mVであり容量が低いものであった。

#### 実施例4

実施例2で作製した架橋された高分子多孔質薄膜を、実施例1の2種の電極シートで挟み込み、積層体を作製した。該積層体を実施例1と同じ電解液に室温で1時間浸漬し、電解液を含浸させることにより電池を作製した。該電池表面の過剰の電解液は拭き取って除去した。ついで該電池の正極、負極の集電体にステンレス端子を取り付け、ガラスセルの端子にそれぞれ接続してアルゴン雰囲気中で封入した。該電池を100℃で2時間保持した後室温まで放冷してから実施例3

と同様にインピーダンス測定および充放電を行ったところ、インピーダンス測定では電池の内部抵抗は $30\ \Omega$ であった。定電流放電後、 $4.2\ \text{V}$ の定電位充電後の電極間電位は $4.2\ \text{V}$ であり充電が確認できた。また放電は定電流放電で行い、電位が $2.7\ \text{V}$ まで低下したときに止めた。該電池の初回充放電効率 $80\%$ 以上、2回目以降の充放電効率は $99\%$ 以上で繰り返し充放電が可能であり、2次電池として作動することが確認できた。このときの過電圧は $30\ \text{mV}$ であった。

#### 実施例 5

フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体の代わりにポリフッ化ビニリデンホモポリマー（米国、エルフアトケムノースアメリカ社製 Kynar 460）を用いた以外、実施例 1 と同様の方法で架橋された高分子多孔質薄膜を作製した。膜厚は $45\ \mu\text{m}$ 、空隙率は $71\%$ であった。該架橋された高分子多孔質薄膜を実施例 1 と同様に電解液に浸漬したところ電解液が含浸し、透明な含浸多孔質薄膜が得られた。含浸時の該架橋された高分子多孔質薄膜のサイズの変化は長さ方向で $3\%$ であった。該シートを2枚のガラス板で挟み、 $120^\circ\text{C}$ のオーブンで2時間保持し、ハイブリッド電解質シートを作製した。このとき、加熱による含浸多孔質薄膜のサイズの変化は認められなかった。該電解質シートの一部を切り出し、電解液を抽出し、乾燥したときの収縮率は2

4 %、高分子母材のゲル分率は 69 %であった。一方、該架橋された高分子多孔質薄膜を同じ電解液に 120 °C で 1 時間浸漬したところ、該薄膜のサイズは長さ方向で 40 %増加しており、上記の温度は該架橋された高分子多孔質薄膜が該電解液で膨潤され得る温度であることが確認できた。得られたハイブリッド電解質シートの室温におけるイオン伝導度は 1.1 mS / cm であった。

実施例 1 で作製した  $\text{LiCoO}_2$  電極シート、ニードルコークス電極シートをそれぞれ 4 cm 角に切断し、実施例 1 と同じ電解液を含浸させた。上記電解質シートを 4.5 cm 角に切断して、上記の 2 種の電極シートが該電解質シートを挟むように積層してニードルコークス（負極）／電解質シート／ $\text{LiCoO}_2$ （正極）の構成を有する電池を作製した。該電池を 120 °C で 1 分間加熱プレスした後、該電池の正極、負極の集電体にステンレス端子を取り付け、端子の先が外に出るように PET / Al / PE ラミネートフィルムに挟み、ラミネーターでラミネートして、シート電池を作製した。

該シート電池を実施例 1 と同様に充放電を行ったところ、初回充放電効率 80 % 以上、2 回目以降の充放電効率は 99 % 以上で繰り返し充放電が可能であり、2 次電池として作動することが確認できた。

該シート電池の充放電を 10 回繰り返した後、PET / Al / PE ラミネートフィルムを剥がし、取り出した電池から

電極シートを剥がそうとしたが、集電体（金属シート）のみが剥がれ、電解質と電極とは剥がれず、十分接着されていることを示した。

#### 実施例 6

フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体の代わりにポリフッ化ビニリデンホモポリマー（米国、エルフアトケムノースアメリカ社製 K y n a r 7 4 0）を用いた以外、実施例 1 と同様の方法で架橋された高分子多孔質薄膜を作製した。膜厚は  $60\ \mu\text{m}$ 、空隙率は 77% であった。該架橋された高分子多孔質薄膜を実施例 1 と同様に電解液に浸漬したところ電解液が含浸した透明な含浸多孔質薄膜が得られた。含浸時の該架橋された高分子多孔質薄膜のサイズの変化は長さ方向で 3% であった。該含浸多孔質薄膜を 2 枚のガラス板で挟み、 $120^\circ\text{C}$  のオーブンで 2 時間保持し、ハイブリッド電解質シートを作製した。このとき、加熱による上記含浸多孔質薄膜のサイズの変化は認められなかった。該電解質シートの一部を切り出し、電解液を抽出し、乾燥したときの収縮率は 24%、高分子母材のゲル分率は 40% であった。一方、該架橋された高分子多孔質薄膜を同じ電解液に  $120^\circ\text{C}$  で 1 時間浸漬したところ、長さ方向で 38% 増加しており、上記の温度は該架橋された高分子多孔質薄膜が該電解液で膨潤され得る温度であることが確認できた。該ハイブリッド電

解質シートの室温におけるイオン伝導度は  $1.4 \text{ mS/cm}$  であった。

該電解質を用い、実施例 5 と同様にシート電池を作製して充放電を行ったところ、初回充放電効率 80% 以上、2 回目以降の充放電効率は 99% 以上で繰り返し充放電が可能であり、2 次電池として作動することが確認できた。該シート電池の充放電を 10 回繰り返した後、PET/Al/PE ラミネートフィルムを剥がし、取り出した電池から電極シートを剥がそうとしたが、集電体（金属シート）のみが剥がれ、電解質と電極とは剥がれず、十分接着されていることを示した。

#### 比較例 4

実施例 5 で膨潤条件の確認に用いた架橋された高分子多孔質薄膜を用い、実施例 5 と同じ電解液に  $120^\circ\text{C}$  で 1 時間浸漬して作製したハイブリッド電解質シートについて、その一部を切り出し、電解液を抽出し、乾燥したときの収縮率は 36%、高分子母材のゲル分率を測定したところ、86% であった。この電解質の室温におけるイオン伝導度は  $1.8 \text{ mS/cm}$  であった。

該電解質シートを用い、実施例 5 と同様にシート電池を作製して充放電を 10 回繰り返したところ、各回の充放電効率は不安定で一定しなかった。充放電を 10 回繰り返した後、PET/Al/PE ラミネートフィルムを剥がし、取り出し

た電池から電極シートを剥がしたところ、部分的にLiCoO<sub>2</sub>やニードルコークス粒子が表面に残るものの、電解質から電極シートをほぼ剥がすことができたことから、電解質を電極シートの接着が不十分であることを示した。

#### 実施例 7

市販のポリフッ化ビニリデン製多孔膜であるデュラポアGVHP（孔径0.22μm、膜厚125μm、空隙率75%、日本国、ミリポアジャパン社製）に電子線照射（照射量30Mrad）し、架橋された高分子多孔質薄膜を作製した。該架橋された高分子多孔質薄膜を実施例1と同様に電解液に浸漬したところ直ちに溶液が含浸し、透明な含浸多孔質薄膜が得られた。含浸時の該架橋された高分子多孔質薄膜のサイズは変化しなかった。該含浸多孔質薄膜を2枚のガラス板で挟み、120℃のオーブンで2時間保持し、ハイブリッド電解質シートを作製した。このとき、加熱による該含浸多孔質薄膜のサイズの変化は認められなかった。該ハイブリッド電解質シートの一部を切り出し、電解液を抽出し、乾燥したときの収縮率は20%、高分子母材のゲル分率は72%であった。一方、該架橋された高分子多孔質薄膜を同じ電解液に120℃で1時間浸漬したところ、長さ方向で40%増加しており、上記の温度は該架橋された高分子多孔質薄膜が該電解液で膨潤されうる温度であることが確認できた。得られたハイブリ

ッド電解質シートの室温におけるイオン伝導度は  $1.2 \text{ mS} / \text{cm}$  であった。

該電解質シートを用い、実施例 5 と同様にシート電池を製作して充放電を行ったところ、初回充放電効率 80% 以上、2 回目以降の充放電効率は 99% 以上で繰り返し充放電が可能であり、2 次電池として作動することが確認できた。

該シート電池の充放電を 10 回繰り返した後、PET/A1/PE ラミネートフィルムを剥がし、取り出した電池から電極シートを剥がそうとしたが、集電体（金属シート）のみが剥がれ、電解質と電極とは剥がれず、十分接着されていることを示した。

#### 比較例 5

フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（米国、エルファトケムノースアメリカ社製 Kynar Fl ex 2801）2 重量部、ジブチルフタレート 2 重量部、アセトン 10 重量部を 50℃ で溶解し、0.5 mm 厚にキャストしたものを風乾して膜厚 90  $\mu\text{m}$  の薄膜を作製した。該薄膜からジブチルフタレートをエーテルで抽出して除き、乾燥して無孔質の薄膜を作製した。該無孔質薄膜に電子線照射（照射量 15 Mrad）し、架橋された無孔質薄膜とした。該架橋された無孔質薄膜を実施例 1 と同じ電解液に 50℃ で浸漬したところ、電解液で膨潤されたハイブリッド電解質シ

ートが得られた。このとき、膨潤によるサイズの変化は長さ方向で25%の増加であった。該電解質シートの一部を切り出し、電解液を抽出し、乾燥したときの収縮率は25%、高分子母材のゲル分率は55%であった。また該電解質シートの室温におけるイオン伝導度は0.3 mS/cmであった。

該電解質シートを用い、プレス温度を100℃とした以外、実施例5と同様にシート電池を作製して充放電を10回繰り返したところ、各回の充放電効率が低く、10回目の放電容量は初回の40%まで低下していて2次電池としては極めて不十分なものであった。

#### 実施例 8

実施例1で作製した架橋された高分子多孔質薄膜を100℃に予熱したシャーレ上に置き、やはり100℃に加熱した実施例1と同じ電解液を該薄膜の白色部分がなくなり全体が透明になるまで該薄膜全体にまんべんなく少量ずつ滴下した後、室温まで放冷することによりハイブリッド電解質シートを作製した。該ハイブリッド電解質シートのサイズは該架橋された高分子多孔質薄膜に比べ長さ方向で30%増加しており、膨潤していることが確認できた。該ハイブリッド電解質シートの一部を切り出し、電解液を抽出し、乾燥したときの収縮率は36%、高分子母材のゲル分率は70%であった。また該電解質シートの室温におけるイオン伝導度は1.6 m



5 / c mであった。

該電解質シートを用い、プレス温度を100℃とした以外、実施例5と同様にシート電池を作製して充放電を行ったところ、初回充放電効率80%以上、2回目以降の充放電効率は99%以上で繰り返し充放電が可能であり、2次電池として作動することが確認できた。該シート電池の充放電を10回繰り返した後、PET/Al/PEラミネートフィルムを剥がし、取り出した電池から電極シートを剥がそうとしたが、集電体（金属シート）のみが剥がれ、電解質と電極とは剥がれず、十分接着されていることを示した。

#### 実施例9

実施例1で作製したLiCoO<sub>2</sub>電極シート、ニードルコークス電極シートをそれぞれ4cm角に切断し、やはり実施例1で作製した架橋された高分子多孔質薄膜を4.5cm角に切断して、上記の2種の電極シートが該架橋された高分子多孔質薄膜を挟むように積層してニードルコークス（負極）／高分子多孔質薄膜／LiCoO<sub>2</sub>（正極）の構成を有する積層体を作製した。該積層体を2枚のガラス板に挟んでクリップで止め、100℃に予熱して立てておき、やはり100℃に加熱した実施例1と同じ電解液をガラス板の間に少量ずつ滴下した後、室温まで放冷することにより電池を作製した。滴下は余分な液が下に流れ出したところで止めた。その後、

ガラス板からはずし、該電池の正極、負極の集電体にステンレス端子を取り付け、端子の先が外に出るようにPET/A1/PEラミネートフィルムに挟み、ラミネーターでラミネートしたシート電池を作製した。

該シート電池を用い、実施例1と同様に充放電を行ったところ、初回充放電効率80%以上、2回目以降の充放電効率は99%以上で繰り返し充放電が可能であり、2次電池として作動することが確認できた。該シート電池の充放電を10回繰り返した後、PET/A1/PEラミネートフィルムを剥がし、取り出した電池から電極シートを剥がそうとしたが、集電体（金属シート）のみが剥がれ、電解質と電極とは剥がれず、十分接着されていることを示した。そこで、集電体を剥がした状態で電極ごとエタノールで洗浄し、電解液を抽出して除いた後、表面の大半の電極層を削って除去したシートを得た。該シートを乾燥したときの収縮率は14%であった。さらに、該シート上に残った電極層を全て削り落として得られたシートについて上記方法で求めたゲル分率は65%であった。

#### 実施例10～11

ポリアクリロニトリル17重量部、ジメチルスルホキシド83重量部からなる溶液を作製し、該溶液を室温（実施例10）または60℃（実施例11）でガラス板上にキャストし、

膜厚  $100\text{ }\mu\text{m}$  の液膜を得た後、該液膜を直ちに室温（実施例 10）または  $70^{\circ}\text{C}$ （実施例 11）の水中に浸漬して凝固させた後、水、アルコールで洗浄後、乾燥して膜厚がそれぞれ  $95\text{ }\mu\text{m}$ 、 $76\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率がそれぞれ 78%、81% の高分子多孔質薄膜を作製した。次いでそれぞれの該高分子多孔質薄膜に電子線を  $30\text{ Mrad}$  照射し、架橋された高分子多孔質薄膜を作製した。該架橋された高分子多孔質薄膜が架橋されていることはエチレンカーボネート／プロピレンカーボネート 1 : 1 混合溶媒に不溶であったことから確認した。

次に、それぞれの上記架橋された高分子多孔質薄膜を、 $\text{LiBF}_4$  をエチレンカーボネート／プロピレンカーボネート 1 : 1 混合溶媒に濃度が  $1\text{ mol/l}$  となるよう溶解して得られる電解液に室温で 30 分間浸漬し、該電解液が含浸した透明な含浸多孔質薄膜を得た。膜厚はそれぞれ  $103\text{ }\mu\text{m}$ 、 $85\text{ }\mu\text{m}$  であり、またいずれの場合も含浸前後で架橋された高分子多孔質薄膜のサイズは変化しなかった。該含浸多孔質薄膜表面の過剰の電解液は拭き取って除去した。該含浸多孔質薄膜を 2 枚のステンレスシートで挟み込んで電気化学セルを構成し、インピーダンス測定を行なったところ、室温におけるイオン伝導度はそれぞれ  $0.3\text{ mS/cm}$ 、 $0.4\text{ mS/cm}$  であった。次にそれぞれの該電気化学セルを  $100^{\circ}\text{C}$  で 1 時間保持した後、室温まで放冷し、再度インピーダンス測定を行ったところ室温におけるイオン伝導度はそれ

ぞれ 1.2 mS / cm (実施例 10)、1.4 mS / cm (実施例 11) であった。このとき、加熱の前後で含浸多孔質薄膜のサイズ変化はいずれの場合も認められなかった。

尚、該架橋された高分子多孔質薄膜をそれぞれ同じ電解液に 100℃で1時間浸漬したところ、いずれの場合も該電解液に膨潤した透明シートが得られ、膨潤後の該透明シートの面積はそれぞれ膨潤前の架橋された高分子多孔質薄膜に比べ 350%、290%に増加していた。

#### 実施例 12

フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (米国、エルファトケムノースアメリカ社製 Kynar Fl ex 2801) 17重量部、ポリビニルピロリドン (日本国、東京化成社製、K-30) 15重量部、N-メチルピロリドン 68重量部からなる溶液を調製し、該溶液を 50℃で、ガラス板上にキャストし膜厚 200 μm の液膜を得た。該液膜を直ちに N-メチルピロリドン/水の混合溶媒 (重量比 75 / 25) 中に室温で浸漬して凝固させた後、水、アルコールで洗浄後乾燥して膜厚 61 μm、空隙率 64% の高分子多孔質薄膜を作製した。さらに該高分子多孔質薄膜に電子線照射 (照射量 10 Mrad) し、架橋された高分子多孔質薄膜を作製した。

該架橋された高分子多孔質薄膜を実施例 1 と同じ電解液に

室温で浸漬したところ、直ちに溶液が含浸し、透明な含浸多孔質薄膜が得られた。該含浸多孔質薄膜を2枚のガラス板で挟み、100℃のオーブンで2時間保持し、ハイブリッド電解質シートを作製した。このとき、加熱による含浸多孔質薄膜のサイズの変化は認められなかった。該電解質シートの一部を切り出し、電解液を抽出し、乾燥したときの収縮率は42%、高分子母材のゲル分率は58%であった。該ハイブリッド電解質シートの室温におけるイオン伝導度は1.3 mS/cmであった。

該電解質シートを用い、プレス温度を100℃とした以外、実施例5と同様にシート電池を作製して充放電を行ったところ、初回充放電効率80%以上、2回目以降の充放電効率は99%以上で繰り返し充放電が可能であり、2次電池として作動することが確認できた。該シート電池の充放電を10回繰り返した後、PET/Al/PEラミネートフィルムを剥がし、取り出した電池から電極を剥がそうとしたが、集電体（金属シート）のみが剥がれ、電解質と電極とは剥がれず、十分接着されていることを示した。

## 実施例 13

実施例 10 で作製した架橋された高分子多孔質薄膜に実施例 10 と同様に電解液を含浸し、含浸多孔質薄膜を得た。該含浸多孔質薄膜を 2 枚のガラス板で挟み、100℃のオーブンで 1 時間保持し、ハイブリッド電解質シートを作製した。このとき、加熱による該含浸多孔質薄膜のサイズの変化は認められなかった。該ハイブリッド電解質シートの一部を切り出し、電解液を抽出し、乾燥したときの収縮率は 50%、高分子母材のゲル分率は 37%であった。該ハイブリッド電解質シートの室温におけるイオン伝導度は  $1.4 \text{ mS/cm}$  であった。

該ハイブリッド電解質シートを用い、実施例 5 と同様にシート電池を作製して充放電を行ったところ、初回充放電効率 80%以上、2 回目以降の充放電効率は 99%以上で繰り返し充放電が可能であり、2 次電池として作動することが確認できた。

該シート電池の充放電を 10 回繰り返した後、PET/A1/PE ラミネートフィルムを剥がし、取り出した電池から電極シートを剥がそうとしたが、集電体（金属シート）のみが剥がれ、電解質と電極とは剥がれず、十分接着されていることを示した。

### 産業上の利用可能性

本発明のハイブリッド電解質は、イオン伝導度が高く、高温安定性に優れ、また電極と接着させる際の接着性に優れているので、リチウム電池を初めとする一次電池および二次電池、光電気化学デバイス、電気化学センサーなどの電気化学素子用の電解質として有用である。また、本発明の製造方法を用いることにより、上記のような優れた特徴を有する本発明のハイブリッド電解質および該電解質を用いた電気化学素子を確実且つ効率よく製造することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡からなる高分子多孔質成形体と、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液とを包含してなり、該高分子多孔質成形体が該電解液で含浸・膨潤されており、該高分子母材のゲル分率が20～75%である、ハイブリッド電解質。

2. 該高分子母材のゲル分率が30～70%である、請求項1に記載のハイブリッド電解質。

3. 該高分子母材のゲル分率が35～65%である、請求項1に記載のハイブリッド電解質。

4. 該複数の気泡が該高分子多孔質成形体を貫通する孔を有する連続気泡である、請求項1～3のいずれかに記載のハイブリッド電解質。

5. 該高分子多孔質成形体の空隙率が30～95%の範囲にある、請求項1～4のいずれかに記載のハイブリッド電解質。

6. 膜厚1～500 $\mu\text{m}$ のシート状であることを特徴とする請求



項 1 ～ 5 のいずれかに記載のハイブリッド電解質。

7. 該高分子母材が、フッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のハイブリッド電解質。

8. 該架橋された高分子セグメントの架橋構造が、電子線照射または $\gamma$ 線照射によって形成されていることを特徴とする、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のハイブリッド電解質。

9. 架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡からなる高分子多孔質成形体に、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で、該電解液を含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質成形体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る温度および圧力下に保持することを特徴とする、ハイブリッド電解質の製造方法。

10. 該複数の気泡が該高分子多孔質成形体を貫通する孔を有する連続気泡である、請求項 9 に記載のハイブリッド電解質の製造方法。

11. 該高分子母材がフッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなることを特徴とする、請求項9または10に記載のハイブリッド電解質の製造方法。

12. 該電解液が電解質の非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群から選ばれる電解液である、請求項9～11のいずれかに記載のハイブリッド電解質の製造方法。

13. フッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなり、架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体に、電解質の非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群から選ばれる電解液を常圧下35℃以下の温度で含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質成形体を常圧下80℃以上の温度で加熱することを特徴とする、ハイブリッド電解質の製造方法。

14. 該複数の気泡が該高分子多孔質成形体を貫通する孔を有する連続気泡である、請求項13に記載のハイブリッド電解質の製造方法。

15. 加熱温度が90℃以上である請求項13または14に

記載のハイブリッド電解質の製造方法。

16. 請求項9～15のいずれかに記載の製造方法により製造された、ハイブリッド電解質。

17. 架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体に、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で、該電解液を含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る温度および圧力下に保持することを特徴とする電気化学素子の製造方法。

18. 該高分子母材がフッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなることを特徴とする、請求項17に記載の電気化学素子の製造方法。

19. フッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなり、架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体に、常圧下35℃以下の温度で電解質の非水系

溶媒溶液液状電解質からなる群から選ばれる電解液を含浸させて含浸高分子多孔質成形体を得、該含浸高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体を常圧下80℃以上の温度で加熱することを特徴とする、電気化学素子の製造方法。

20. 加熱温度が90℃以上である、請求項19に記載の電気化学素子の製造方法。

21. 架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体に、電解質の水系または非水系溶媒溶液および液状電解質からなる群より選ばれる電解液によって該高分子多孔質成形体を実質的に膨潤され得ない温度および圧力下で該電解液を含浸させて含浸積層体を得、該含浸積層体を該高分子多孔質成形体が該電解液で膨潤され得る温度および圧力下に保持することを特徴とする電気化学素子の製造方法。

22. 該高分子母材がフッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなることを特徴とする、請求項21に記載の電気化学素子の製造方法。

23. フッ化ビニリデンポリマーまたはアクリロニトリルポリマーからなり、架橋された高分子セグメントを含む高分子母材及び該母材中に分散している複数の気泡よりなる高分子多孔質成形体を電極と積層して積層体を得、該積層体に、常圧下35℃以下の温度で電解質の非水系溶媒溶液状電解質からなる群から選ばれる電解液を含浸させて含浸積層体を得、該含浸積層体を常圧下80℃以上の温度で加熱することを特徴とする、電気化学素子の製造方法。

24. 加熱温度が90℃以上である、請求項23に記載の電気化学素子の製造方法。

25. 該電気化学素子が、電極として正極および負極を用いる電池であることを特徴とする、請求項17～24に記載の電気化学素子の製造方法。

26. 該電池が非水系電池であることを特徴とする、請求項25に記載の電気化学素子の製造方法。

27. 該電池がリチウムイオン二次電池であることを特徴とする、請求項26に記載の電気化学素子の製造方法。

28. 該電気化学素子の電極が集電体を設けた電極であり、

且つその集電体がメッシュ集電体であることを特徴とする、  
請求項 17 ～ 27 に記載の電気化学素子の製造方法。

29. 請求項 17 ～ 28 のいずれかに記載の製造方法により  
製造された、電気化学素子。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02056

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> H01B1/12, H01M10/40, H01M6/22, C08L27/16, C08L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1995 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 02-230662, A (Tonen Corp.), September 13, 1990 (13. 09. 90), Page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 6, lower right column, line 13; page 3, lower right column, lines 6 to 8 (Family: none)	1 - 29
A	JP, 03-276508, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), December 6, 1991 (06. 12. 91), Claim; page 7, lower left column, lines 1 to 5, lower right column, lines 2 to 4 (Family: none)	1 - 29
A	JP, 58-069019, A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), April 25, 1983 (25. 04. 83), Page 3, upper right column, line 20 to lower left column, line 8 & US, 4560851, A & GB, 2108786, B2 & DE, 3240726, C2	1 - 29

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
September 9, 1997 (09. 09. 97)

Date of mailing of the international search report  
September 24, 1997 (24. 09. 97)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer  
  
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int Cl<sup>6</sup> H01B1/12

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>6</sup> H01B 1/12、  
H01M10/40、H01M 6/22、  
C08L27/16、C08L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年  
日本国公開実用新案公報 1971-1997年  
日本国登録実用新案公報 1995-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 02-230662, A (東燃株式会社)、13. 9月. 1990 (13. 09. 90)、第2頁右上欄第19行から同頁左下欄第6行、同頁右下欄第13行、及び第3頁右下欄第6乃至8行、(ファミリーなし)	1-29
A	J P, 03-276508, A (富士写真フイルム株式会社)、6. 12月. 1991 (06. 12. 91)、特許請求の範囲、第7頁左下欄第1乃至5行、及び同頁右下欄第2乃至4行、(ファミリーなし)	1-29
A	J P, 58-069019, A (呉羽化学工業株式会社)、25. 4月. 1983 (25. 04. 83)、第3頁右上欄第20行から同頁左下欄第8行、& US, 4560851, A & GB, 2108786, B2 & DE, 3240726, C2	1-29

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 09. 97

国際調査報告の発送日

24.09.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣岡 浩平

印

5 L

9459

電話番号 03-3581-1101 内線 3563